

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|-----------|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 4/00 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 96/24620 (43) Date de publication internationale: 15 août 1996 (15.08.96) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00180 (22) Date de dépôt international: 2 février 1996 (02.02.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/01380 7 février 1995 (07.02.95) FR 95/06967 13 juin 1995 (13.06.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-9200 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GRIMALDI, Sandra [FR/FR]; Immeuble La Bayonne, 7, chemin des Floriales, F-13090 Aix-en-Provence (FR). LEMOIGNE, François [FR/FR]; 58, avenue des Caillols, F-13012 Marseille (FR). FINET, Jean-Pierre [FR/FR]; Mas Les Olivades, Chemin de Boussicaut, F-13280 Raphèle-les-Arles (FR). TORDO, Paul [FR/FR]; 7, boulevard du Jardin-Zoologique, F-13004 Marseille (FR). NICOL, Pascal [FR/FR]; 45B, avenue du 18ème-R.I., F-64000 Pau (FR). PLECHOT, Muriel [FR/FR]; Chemin Galoubet, Quartier Castetarbe, F-64300 Orthez (FR). | | (74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, 4 & 8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux Cédex 42 (FR). (81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, SG, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si de telles modifications sont</i> <i>reçues.</i> |
| (54) Title: POLYMERISATION IN THE PRESENCE OF A β -SUBSTITUTED NITROXIDE RADICAL (54) Titre: POLYMERISATION EN PRESENCE D'UN RADICAL NITROXYDE β -SUBSTITUE (57) Abstract <p>A method for polymerising or copolymerising at least one radical-polymerisable monomer in the presence of a stable free radical from the nitroxide family. The stable free radical is β-substituted and provides excellent polydispersity control while improving the polymerisation or copolymerisation rate compared with prior art stable free radicals.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un procédé de polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en présence d'un radical libre stable de la famille des nitroxydes. Le radical libre stable est β-substitué et procure un excellent contrôle de la polydispersité tout en assurant une meilleure vitesse de polymérisation ou copolymérisation, si on les compare avec les radicaux libres stables mis en œuvre par l'art antérieur.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Arménie | GB | Royaume-Uni | MW | Malawi |
| AT | Autriche | GE | Géorgie | MX | Mexique |
| AU | Australie | GN | Guinée | NE | Niger |
| BB | Barbade | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BE | Belgique | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BF | Burkina Faso | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BG | Bulgarie | IT | Italie | PL | Pologne |
| BJ | Bénin | JP | Japon | PT | Portugal |
| BR | Brésil | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| BY | Bélarus | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CA | Canada | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CF | République centrafricaine | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CG | Congo | KZ | Kazakhstan | SG | Singapour |
| CH | Suisse | LI | Liechtenstein | SI | Slovénie |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SK | Slovaquie |
| CM | Cameroun | LR | Libéria | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LT | Lituanie | SZ | Swaziland |
| CS | Tchécoslovaquie | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CZ | République tchèque | LV | Lettonie | TG | Togo |
| DE | Allemagne | MC | Monaco | TJ | Tadjikistan |
| DK | Danemark | MD | République de Moldova | TT | Trinité-et-Tobago |
| EE | Estonie | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| ES | Espagne | ML | Mali | UG | Ouganda |
| FI | Finlande | MN | Mongolie | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FR | France | MR | Mauritanie | UZ | Ouzbékistan |
| GA | Gabon | | | VN | Viet Nam |

**POLYMERISATION EN PRESENCE D'UN RADICAL NITROXYDE
β-SUBSTITUE**

5 DOMAINE TECHNIQUE :

L'invention concerne un procédé de polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en présence d'un radical libre stable de la famille des nitroxydes.

TECHNIQUE ANTERIEURE :

10 La présence d'un radical libre stable lors de la polymérisation ou copolymérisation de monomères procure un contrôle de la polymérisation et mène à des polymères à la polydispersité plus resserrée.

La qualité d'un contrôle de polymérisation ou copolymérisation peut également être appréciée par l'observation de l'augmentation de la masse
15 moléculaire moyenne en nombre en fonction du pourcentage de conversion des monomères en polymère ou copolymère. Lorsque le contrôle est bon, la masse moléculaire moyenne en nombre est linéairement proportionnelle au pourcentage de conversion. Plus on s'écarte de la linéarité, moins le contrôle est bon.

20 Le brevet US 4,581,429 décrit un procédé de fabrication d'oligomères à basse température et avec des faibles taux de conversion, faisant usage d'un composé de formule = N — O — X dans le milieu de polymérisation.

Les brevets US 5 322 912 et US 5 401 804 illustrent l'action de radicaux libres stables sur la polymérisation du styrène. Le brevet US 5 412 047
25 illustre l'action de radicaux libres stables sur la polymérisation des acrylates. Le brevet US 5 449 724 illustre l'action de radicaux libres stables sur la polymérisation de l'éthylène. Les documents qui viennent d'être cités mentionnent comme radicaux libres stables des molécules cycliques lesquelles présentent en β de l'atome d'azote du groupement nitroxyde un groupement de
30 faible masse moléculaire, lesdites molécules présentant notamment l'inconvénient de ralentir considérablement la vitesse de polymérisation ou copolymérisation, de sorte qu'il est parfois difficile voire impossible de mener cette polymérisation ou copolymérisation à une température suffisamment basse pour que la polydispersité du polymère final soit suffisamment resserrée.

35 En effet, plus la température du milieu est élevée, moins le contrôle de la polymérisation ou copolymérisation est bon, de sorte que le polymère ou copolymère final présente une plus forte polydispersité.

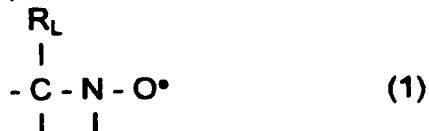
EXPOSE DE L'INVENTION :

L'invention pallie aux inconvénients ci-dessus évoqués. Les radicaux libres stables mis en jeu dans le cadre de la présente invention 5 procurent un excellent contrôle de la polydispersité tout en assurant une meilleure vitesse de polymérisation ou copolymérisation, si on les compare avec les radicaux libres stables mis en oeuvre par l'art antérieur.

Un autre avantage de l'invention est de permettre la préparation de copolymères à blocs. En effet, la polymérisation d'un premier monomère en 10 présence d'un radical libre stable mène à un bloc de polymère vivant. Il est alors possible d'accoler à ce premier bloc un bloc d'un autre polymère en plaçant le premier bloc de polymère vivant dans un milieu de polymérisation d'un second monomère. Il est ainsi possible de réaliser des copolymères à blocs, par exemple, des copolymères comprenant un ou plusieurs blocs de polystyrène et 15 un ou plusieurs blocs de polybutadiène. La préparation de tels copolymères est habituellement très difficile par les voies radicalaires de l'art antérieur et, pour leur préparation, il est généralement fait appel aux procédés de copolymérisation par voie anionique.

La réalisation de tels copolymères par voie radicalaire nécessite un 20 bon contrôle de la polymérisation de chacun des blocs. En effet, si une réaction de terminaison vient interrompre la croissance par polymérisation d'un bloc, il ne sera pas possible de lui accoler un bloc d'un autre monomère. Les réactions de terminaison doivent donc être le moins fréquentes possible. Il y a moins de réactions de terminaisons lorsqu'au cours de la polymérisation, la masse 25 moléculaire moyenne en nombre est mieux linéairement proportionnelle au pourcentage de conversion. L'existence de réactions de terminaison se traduit par une diminution de la vitesse d'augmentation de la masse moléculaire moyenne en nombre en fonction du pourcentage de conversion.

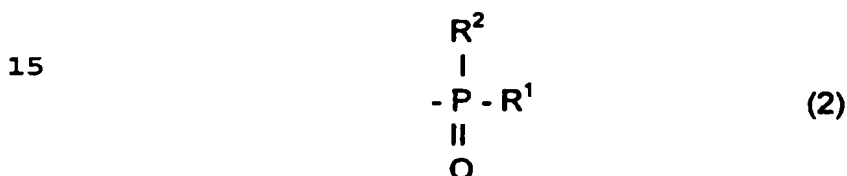
L'invention concerne la polymérisation ou copolymérisation d'au 30 moins un monomère polymérisable en présence d'un radical libre stable de la famille des nitroxydes comprenant un enchaînement de formule :



35

dans laquelle le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 15. Le radical R_L , monovalent, est dit en position β par rapport à l'atome d'azote du

radical nitroxyde. Les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote dans la formule (1) peuvent être liées à des radicaux divers tels qu'un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné comme un radical alkyle, aryle ou aralkyle, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone. Il n'est pas exclu que 5 l'atome de carbone et l'atome d'azote dans la formule (1) soient reliés entre eux par l'intermédiaire d'un radical bivalent, de façon à former un cycle. De préférence cependant, les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote de la formule (1) sont liées à des radicaux monovalents. De préférence, le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 30. Le radical 10 R_L peut par exemple avoir une masse molaire comprise entre 40 et 450. A titre d'exemple, le radical R_L peut être un radical comprenant un groupement phosphoryle, ledit radical R_L pouvant être représenté par la formule :



20 dans laquelle R^1 et R^2 , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxyde, aryloxyde, aryle, aralkyloxyde, perfluoroalkyle, aralkyle, et peuvent comprendre de un à 20 atomes de carbone. R^1 et/ou R^2 peuvent également être un atome d'halogène comme un atome de chlore ou de brome ou de fluor ou d'iode. Le radical R_L peut également 25 comprendre au moins un cycle aromatique comme pour le radical phényle ou le radical naphthyle, ce dernier pouvant être substitué, par exemple par un radical alkyle comprenant de un à quatre atomes de carbone.

A titre d'exemple, le radical libre stable peut être choisi dans la liste suivante :

- 30 N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl -1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 35 N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde.

Le radical libre stable peut être introduit dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation à raison de 0,005 % à 5 % en poids de la somme de la masse de monomère polymérisable et de radical libre stable.

Dans le cadre de la présente invention, tout monomère présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser ou copolymériser par voie radicalaire, peut être utilisé.

Au moins un monomère présent dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation peut être un monomère vinylaromatique ou une oléfine ou un diène ou un monomère acrylique ou méthacrylique. Le monomère peut également être le difluorure de vinylidène ou le chlorure de vinyle.

Par monomère vinylaromatique, on entend le styrène, le styrène substitué sur le groupement vinyle par un groupement alkyle tel que l'alpha-méthylstyrène ou l'ortho-vinytoluène, le para-vinytoluène, l'ortho-éthylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, le styrène substitué sur le cycle par un halogène comme par exemple le 2,4-dichlorostyrène ainsi que le vinylanthracène.

Par diène, on entend en particulier un diène conjugué comprenant de 4 à 8 atomes de carbone tel que le 1,3-butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le pipérylène.

Le procédé selon l'invention est plus particulièrement efficace dans le cas des monomères vinylaromatiques et des diènes.

La polymérisation ou copolymérisation est réalisée dans les conditions habituelles connues de l'homme du métier compte tenu du ou des monomères considérés, du moment que cette polymérisation ou copolymérisation intervient par un mécanisme radicalaire, et à la différence que l'on ajoute au milieu le radical libre stable β -substitué, conformément à l'invention. Suivant la nature du ou des monomères que l'on souhaite polymériser ou copolymériser, il peut être nécessaire d'introduire dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation un initiateur de radicaux libres. L'homme du métier connaît les monomères qui nécessitent la présence d'un tel initiateur pour que ce monomère polymérise ou copolymérise. Par exemple, la polymérisation ou copolymérisation d'un diène nécessite la présence d'un initiateur de radicaux libres.

L'initiateur de radicaux libres peut-être introduit dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation à raison de 50 à 50 000 ppm sur la base de la masse de monomère polymérisable ou copolymérisable.

L'initiateur de radicaux libres peut par exemple être choisi parmi ceux de type peroxyde ou de type azo. on peut citer à titre d'exemple les

initiateurs suivants : peroxyde de benzoyle, peroxyde de lauroyle, peracétate de tert-butyle, perpivalate de tert-amyle, per-2-éthylhexanoate de butyle, perpivalate de tert-butyle, pernédécanoate de tert-butyle, perisononanoate de tert-butyle, pernédécanoate de tert-amyle, perbenzoate de tert-butyle, peroxydicarbonate 5 de di-2-éthylhexyle, peroxydicarbonate de dicyclohexyle, pernédécanoate de cumyle, permaléate de tert-butyle, 2,2'-azobis(isobutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-diméthyl-valéronitrile), 2,2'-azobis(cyclohexanenitrile), 2,2'-azobis-(2-méthylbutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-diméthyl-4-méthoxyvaléronitrile).

Dans le cas où le milieu comprend un monomère vinylaromatique et 10 que l'on souhaite un excellent contrôle de la croissance du polymère ou copolymère de façon à ce que ce dernier soit de polydispersité particulièrement étroite, il est préférable de mener la polymérisation ou copolymérisation à une température à laquelle aucune polymérisation ou copolymérisation n'est observée en l'absence d'initiateur de radicaux libres, et d'ajouter un initiateur de 15 radicaux libres dans le milieu. Par exemple, dans le cas de la polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique, on est dans cette situation lorsque la température est inférieure à environ 120°C. Des vitesses appréciables de polymérisation ou copolymérisation sont néanmoins obtenues par le procédé de l'invention lorsque la température est comprise entre 90 et 20 120°C, par exemple entre 100 et 120° C, et que l'on a ajouté un initiateur de radicaux libre au milieu.

Néanmoins, si l'on accepte une polydispersité plus élevée, il n'est pas exclu de chauffer le milieu à de plus fortes températures.

Ainsi, dans le cas où le milieu comprend un monomère 25 vinylaromatique, la polymérisation ou copolymérisation peut être initiée thermiquement et sans initiateur de radicaux libres, auquel cas elle est généralement conduite entre 120 et 200°C et de préférence entre 120 et 160°C. Si un initiateur de radicaux libres a été introduit, il est possible de réaliser la polymérisation ou copolymérisation entre 25 et 120°C mais on peut également, 30 suivant la nature de l'initiateur et en particulier sa température de demi-vie, chauffer jusqu'à 200°C, si l'on préfère une plus grande vitesse de polymérisation au détriment de la polydispersité.

Dans le cas où le milieu comprend un monomère vinylaromatique, la polymérisation ou copolymérisation peut être menée en masse, en suspension 35 ou en solution.

Dans le cas d'un diène, la polymérisation ou copolymérisation est généralement réalisée en solution ou suspension. Le milieu de polymérisation

ou copolymérisation peut être destiné à mener à un polymère vinylaromatique choc, auquel cas il comprend généralement au moins un monomère vinylaromatique et un caoutchouc, ce dernier étant généralement un polydiène conjugué tel qu'un ou plusieurs polybutadiènes.

5 L'invention concerne également la préparation de copolymères. Par exemple, lorsqu'au moins un monomère vinylaromatique est présent dans le milieu, on peut copolymériser ce monomère avec, par exemple, au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un ester d'alkyle dont le groupement alkyle contient de 1 à 4
10 atomes de carbone, un N-alkylmaléimide dont le groupement alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, le N-phénylmaléimide.

Bien entendu, suivant les conditions de polymérisation ou copolymérisation, et en particulier la durée, la température, le degré de conversion de monomère en polymère ou copolymère, il est possible de réaliser
15 des produits de masse moléculaire très différente.

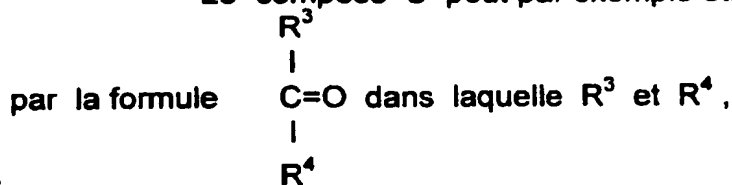
L'invention concerne à la fois la préparation d'oligomères, polymères ou copolymères de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 10 000, que celle de polymères ou copolymères de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10 000, comme les hauts-polymères de masse moléculaire
20 moyenne en poids allant généralement de 100 000 à 400 000.

L'invention concerne à la fois les procédés de polymérisation ou copolymérisation dont le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère est inférieur à 50 % que ceux dont le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère est supérieur à 50 %.

25 Le procédé de préparation de l'amine secondaire peut comprendre une étape de réaction entre :

- un composé C comprenant un groupement carbonyle,
- une amine primaire,
- un dérivé phosphoré comprenant un groupement phosphoryle.

30 Le composé C peut par exemple être représenté



35

pouvant être identiques ou différents, peuvent représenter divers radicaux tels qu'un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle ou aralkyle comprenant par exemple de 1 à 10 atomes de carbone. Les radicaux R^3 et R^4 peuvent

également être reliés entre eux de façon à former un cycle incluant l'atome de carbone du groupement carbonyle. Le composé C peut être choisi parmi les aldéhydes ou les cétones.

A titre d'exemple, le composé C peut être :

- 5 - le triméthylacétaldéhyde,
- l'isobutyraldéhyde,
- la diéthylcétone,
- la dibutylcétone,
- la méthyléthylcétone
- 10 - la cyclohexanone,
- la 4-tertiobutylcyclohexanone,
- la tétralone.

L'amine primaire peut être représentée par la formule R^5-NH_2 dans laquelle R^5 peut représenter par exemple un radical hydrocarboné linéaire ou
15 ramifié, saturé ou insaturé, pouvant comprendre au moins un cycle, ledit radical comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, tel qu'un radical alkyle, aryle, aralkyle. A titre d'exemple, le radical R^5 peut être choisi parmi les radicaux suivants : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, tertibutyle, diphenylméthyle, triphenylméthyle, phényle, naphthyle, benzyle, phényl-1-éthyle.

20 Le dérivé phosphoré peut être représenté par la formule $HP(O)(R^6)(R^7)$ dans laquelle R^6 et R^7 , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle, et peuvent comprendre de un à 20 atomes de carbone. R^6 et/ou R^7 peuvent également être un atome d'halogène
25 comme un atome de chlore ou de brome ou de fluor ou d'iode. A titre d'exemple, les radicaux R^6 et R^7 peuvent être choisis parmi les radicaux suivants : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, tertibutyle, n-butyle, phényle, benzyle, méthoxy, éthoxy, trifluorométhyle, benzyloxy.

A titre d'exemple, le dérivé phosphoré peut être : le phosphite de
30 diéthyle, le phosphite de dibenzyle, le phosphite de diisopropyle, le phosphite de di-n-dodécyle, la diphenylphosphine oxyde, la dibenzylphosphine oxyde.

Pour la réaction, on met de préférence tout d'abord en contact le composé C et l'amine primaire, puis dans un deuxième temps, on ajoute le dérivé phosphoré.

35 L'étape de réaction peut être effectuée par exemple entre 0 et 100°C, et de préférence entre 20 et 60°C.

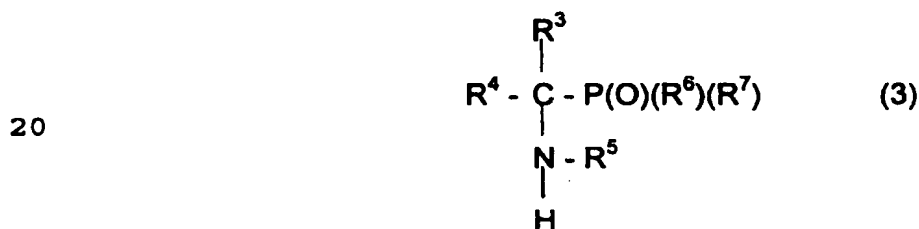
De préférence, le rapport molaire du dérivé phosphoré sur le composé C est supérieur à 1.

De préférence, le rapport molaire du composé C sur l'amine primaire va de 0,8 à 1,5.

5 A la suite de l'étape de réaction, le milieu contient une amine secondaire, également objet de la présente invention. Cette amine secondaire peut, si nécessaire, être isolée de toute façon appropriée.

En particulier, on peut acidifier le milieu par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique pour former un chlorhydrate de l'amine secondaire, puis
10 ajouter au milieu un solvant organique tel qu'un éther pour solubiliser les espèces à éliminer, puis isoler la phase aqueuse, puis ajouter dans cette phase aqueuse du carbonate de sodium pour libérer l'amine secondaire. Cette dernière est ensuite extraite par un solvant organique tel qu'un éther pour être ensuite isolée après évaporation du solvant.

15 L'amine secondaire peut être représentée par la formule :



25 dans laquelle les radicaux R^3 , R^4 , R^5 , R^6 et R^7 conservent les significations précédemment données.

L'amine secondaire peut servir à la préparation d'un nitroxyde.

Le procédé de préparation de ce nitroxyde, comprend, après formation de l'amine secondaire, une étape d'oxydation de cette amine
30 secondaire, capable de remplacer son groupement $>\text{N}-\text{H}$ par un groupement $>\text{N}-\text{O}_\bullet$. On liste ci-après, de façon non exhaustive quelques techniques appropriées

- :
- réaction de l'amine secondaire avec l'eau oxygénée, dont le principe est enseigné par la demande de brevet EP 0 488 403 ;
 - 35 - réaction de l'amine secondaire avec le diméthyldioxirane suivant le principe enseigné dans R.W. Murray et M. Singh, Tetrahedron Letters, 1988, 29(37), 4677-4680 (ou US 5 087 752) ;

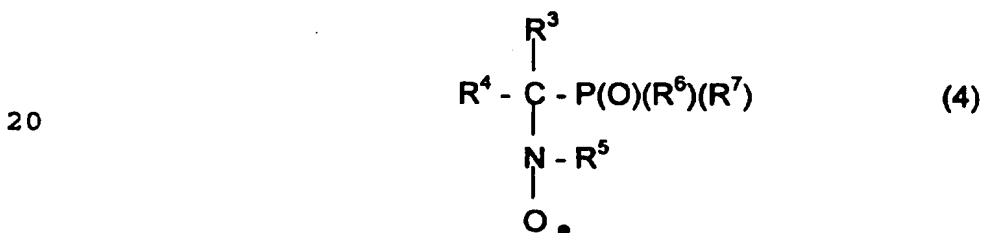
- réaction de l'amine secondaire avec l'acide métachloroperbenzoïque (MCPBA), selon le principe enseigné dans J. Am. Chem. Soc., 1967, 89(12), 3055-3056.

On peut également utiliser les techniques décrites dans les 5 demandes de brevet EP 0 157 738 et GB 1 199 351.

Pour ce qui concerne la méthode d'oxydation au MCPBA, on préfère réaliser l'oxydation dans les conditions suivantes :

- rapport molaire de l'amine secondaire sur le MCPBA compris entre 0,5 et 1 et de manière encore préférée entre 0,8 et 1 ;
- 10 - température comprise entre -10 et 10°C,
- utilisation d'un solvant inerte de façon à pouvoir mieux contrôler l'exothermicité de la réaction. Ce solvant peut par exemple être choisi dans la famille des solvants chlorés comme le dichlorométhane, ou le chloroforme.

15 Le nitroxyde peut être représenté par la formule :



25 dans laquelle les radicaux R^3 , R^4 , R^5 , R^6 et R^7 conservent les significations précédemment données. A la suite de cette étape d'oxydation au MCPBA, le nitroxyde peut être purifié, par exemple par élution sur colonne de silice, puis isolé après évaporation des solvants éventuellement nécessaires.

MANIERES DE REALISER L'INVENTION :

30 On donne ci-après la signification de quelques abréviations utilisées dans les exemples :

- | | |
|------------|--|
| Per. Benz. | : Peroxyde de Benzoyle |
| AIBN | : 2,2'-azobis(isobutyronitrile) |
| Tempo | : 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy |
| 35 DTBN | : di-tertiobutyl nitroxyde |

Exemple 1

a) Synthèse du 2,2-diméthyl-1-(1,1-diméthyléthyl-amino)propyl phosphonate de diéthyle

On mélange à la température ambiante sous atmosphère d'azote, dans un ballon bicol de 250 ml muni d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition 6,68 g (0,077 mole) de pivalaldéhyde et 5,62 g (0,077 mole) de tertibutyl amine. Le mélange est ensuite porté à 30°C pendant une heure. Après retour à la température ambiante, on ajoute goutte à goutte au milieu 26,23 g (0,19 mole) de phosphite de diéthyle à la température ambiante. Le mélange est ensuite porté sous agitation à 40°C pendant 24 heures.

Après retour à la température ambiante, on ajoute 20 ml d'éther diéthylique et l'on refroidit à 10°C. On acidifie alors le milieu par une solution aqueuse à 5% en volume d'acide chlorhydrique, jusqu'à l'obtention d'un pH de 3 dans la phase aqueuse. On ajoute alors 120 ml d'éther diéthylique. On ajoute ensuite 10 g d'hydrogène-carbonate de sodium pur, jusqu'à l'obtention d'un pH de 8 dans la phase aqueuse. On extrait ensuite l'amine par quatre extractions successives de 60 ml d'éther diéthylique chacune, puis on sèche la phase organique ainsi obtenue par environ 5 g de sulfate de sodium anhydre. Après filtration, on évapore le solvant à l'évaporateur rotatif à 40°C sous 1 mbar, puis à l'aide d'une rampe à vide à température ambiante sous 0,2 mbar. On a ainsi obtenu 19,36 g de 2,2-diméthyl-1-(1,1-diméthyléthylamine)propyl phosphonate de diéthyle. Les caractéristiques RMN de ce produit sont les suivantes :

RMN ^1H dans CDCl_3 :

- 25 0,99 ppm (s ; 9H ; tBu) ;
 1,06 ppm (s ; 9H ; tBu) ;
 1,28 ppm (t ; 6H ; $J_{\text{H-H}} = 7,1\text{Hz}$; CH_3) ;
 2,69 ppm (d ; 1H ; $J_{\text{H-P}} = 17,9\text{ Hz}$; H en α du P) ;
 4,06 ppm (massif ; 4H ; $J_{\text{H-H}} = 7,1\text{Hz}$; CH_2).

30

RMN ^{13}C dans CDCl_3 :

- 16,49 ppm (d ; $J_{\text{C-P}} = 5,5\text{Hz}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2$) ;
 27,90 ppm (d ; $J_{\text{C-P}} = 6,1\text{Hz}$; $\text{CH}_3\text{-C-C}$) ;
 30,74 ppm (s ; $\text{CH}_3\text{-C-N}$) ;
35 35,24 ppm (d ; $J_{\text{C-P}} = 9,6\text{Hz}$; $\text{CH}_3\text{-C-C}$) ;
 50,93 ppm (s ; $\text{CH}_3\text{-C-N}$) ;
 59,42 ppm (d ; $J_{\text{C-P}} = 132,9\text{Hz}$; CH) ;

11

61,39 ppm (d ; $J_{C-P} = 7,1\text{Hz}$; CH_2).

RMN ^{31}P dans $CDCl_3$:

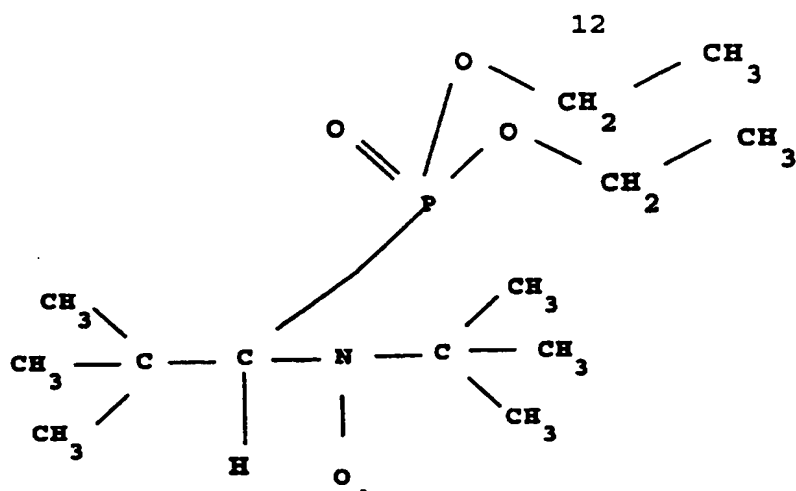
29,84 ppm.

5

b) Synthèse du N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde

10 On dissout 2,28 g (0,0082 mole) de l'amine préparée au a) dans 5 ml de dichlorométhane, à température ambiante, puis on introduit la solution ainsi obtenue dans un ballon refroidi à 0°C et muni d'une agitation magnétique. On additionne au goutte à goutte une solution de 1,29 g (0,0075 mole) d'acide métachloroperbenzoïque (MCPBA) dans 5 ml de dichlorométhane. Après 6
15 heures d'agitation à température ambiante, on ajoute au mélange une solution aqueuse saturée de $NaHCO_3$ jusqu'à disparition du dégagement de CO_2 , soit environ 30 ml de cette solution. On récupère la phase organique que l'on sèche par environ 5 g de sulfate de sodium. On élimine ensuite le solvant à l'évaporateur rotatif à 40°C sous 1 mbar puis à l'aide d'une rampe à vide à
20 température ambiante sous 0,2 mbar. On obtient ainsi 1,39 g d'une huile orange. On purifie cette huile sur une colonne de diamètre de 4 cm et 30 cm de hauteur contenant 100 g de silice (silicagel 60, granulométrie 0,040-0,063 mm) en procédant comme suit : On prépare une suspension comprenant les 100 g de silice mélangés avec 200 ml d'un éluant constitué d'un mélange
25 CH_2Cl_2 /THF/pentane dans les proportions volumiques de 1/1/2. La colonne est remplie de cette suspension et on laisse reposer une heure, puis l'on dépose en tête de colonne les 1,39 g d'huile orange sous la forme d'une solution à 80 % en volume dans l'éluant. Au moins 200 ml d'éluant sont nécessaires pour purifier le produit. Le liquide en pied de colonne est récupéré par fractions de 15 ml. On
30 procède ensuite à l'élimination des espèces volatiles, tout d'abord à l'évaporateur rotatif à 40°C jusqu'à une pression résiduelle de 1 mbar puis à l'aide d'une rampe à vide à la température ambiante sous 0,2 mbar. On recueille finalement 1,06 g de N-tertiobutyl-1-diéthyl-phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde et dont la formule développée est :

35



L'analyse élémentaire du produit final est conforme aux valeurs calculées. Les données RPE de ce produit sont les suivantes :

$$a_P = 45,26 \text{ G}$$

$$a_N = 14,27 \text{ G}$$

$$g = 2,0061 \text{ (facteur de Landé)}$$

Ce radical est stable dans la mesure où son spectre RPE ne montre pas de modification sensible après un stockage de deux mois à 25°C.

Par souci de simplification, ce produit est appelé β -P.

Exemple 2

a) Synthèse du magnésien $(CH_3)_2CH-MgBr$

Dans un ballon bicol de 250 ml muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant comprenant un piège à $CaCl_2$, on place 1 g (0,041 mole) de copeaux de magnésium recouverts de 10 ml d'éther diéthylique, puis un cristal (environ 5 mg) d'iode, ce dernier ayant pour fonction d'activer le magnésium et de démarrer la réaction.

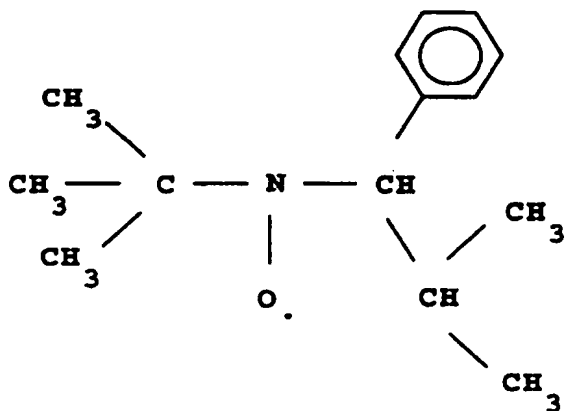
On additionne ensuite au goutte à goutte et par l'intermédiaire d'une ampoule à addition 5,04 g de bromure d'isopropyle (0,041 mole) dilué dans 10 ml d'éther diéthylique. Le milieu est laissé sous agitation à la température ambiante pendant 3 heures.

25 b) Préparation du N-tertiobutyl-1-phényl-2-méthyl propyl nitroxyde

Dans un ballon bicol de 100 ml muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, purgé à l'azote, on place 0,3 g de phényl-N-tertiobutylitrone

(PBN) soit 0,0017 mole, en solution dans 5 ml d'éther diéthylique. On verse ensuite au goutte à goutte, la solution du magnésien préparée au a). On ajoute ensuite 10 ml d'eau distillée, et le mélange est laissé sous agitation à la température ambiante pendant 2 heures. On procède alors à une extraction par 5 2 fois 20 ml d'éther diéthylique, puis la phase organique est séchée par 5 g de sulfate de sodium. Après filtration, on procède à une élimination des espèces volatiles de la solution organique à l'aide d'un évaporateur rotatif à 40°C jusqu'à 1 mbar, puis à l'aide d'une rampe à vide à température ambiante sous 0,2 mbar. On obtient ainsi 0,42 g d'un liquide jaune-orange. On procède ensuite à une 10 purification sur silice identique à celle décrite à l'exemple 1b) sauf que l'éluant est un mélange pentane/acétone dans un rapport volumique de 90/10. Après évaporation de l'éluant de la même façon qu'à l'exemple 1b), on recueille 0,1 g de N-tertiobutyl-1-phényl-2-méthyl-propyl nitroxyde dont la formule développée est :

15



L'analyse élémentaire du produit final est conforme aux valeurs 20 calculées. Les données RPE de ce produit sont les suivantes :

$$a_N = 15,21 \text{ G}$$

$$a_H = 3,01 \text{ G.}$$

Ce radical est stable dans la mesure où son spectre RPE ne montre pas de modification sensible après un stockage de deux mois à 25°C. Par souci 25 de simplification, ce produit est appelé β - ϕ .

Exemples 3 à 16

Dans un réacteur en acier inoxydable de 0,25 litre équipé d'un agitateur à ruban et d'une régulation de température, on introduit à 20°C et sous atmosphère d'azote, 150 g de styrène, y millimoles d'initiateur et x millimoles de radical libre stable. L'ensemble est porté à une température T (°C). L'instant 5 auquel le mélange atteint la température T est défini comme l'instant de départ de l'essai.

On procède alors à des prélèvements au cours du temps pour analyse :

- 10 - de la conversion en polymère ("conv" dans les tableaux), qui correspond au pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 mbars pendant 20 minutes à 200°C de l'échantillon prélevé par rapport à son poids initial ;
- 15 - de la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) et en nombre (Mn) et donc de la polydispersité P laquelle est égale à Mw/Mn, ces déterminations étant réalisées par chromatographie à perméation de gel.

Les tableaux 1 et 2 rassemblent les résultats en fonction de la nature et des quantités x et y respectivement de radical libre stable et d'initiateur introduites. Les tableaux 1 et 2 donnent l'évolution de Mn, de la conversion et de la polydispersité en fonction de la durée de polymérisation à compter de l'instant 20 initial. Les exemples 10 à 16 sont comparatifs.

| Exemple n° | | | | | | | | | |
|----------------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|------------------------|--------------------|--|
| Radical libre stable | Nature | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | |
| | Quantité x (millimole) | β -P 9,42 | β -P 1,53 | β -P 1,53 | β -P 0,75 | β -P 1,09 | β -P 5,78 | β -P 9,55 | |
| Initiateur | Nature | Per. Benz. | Per. Benz. | Per. Benz. | Per. Benz. | AIBN | AIBN | Per. Benz. | |
| | Quantité y (millimole) | 3,76 | 0,62 | 0,62 | 0,31 | 0,91 | 2,74 | 3,8 | |
| T (°C) | | 125 | 125 | 110 | 110 | 95 | 95 | 125 | |
| Mn | 1h40 min. | 9700 | 53000 | 30600 | 39000 | 34700 | 6600 | 8300 | |
| | 3h30 min. 7h 20h | 15000 19800 | 69000 107000 | 47600 87000 | 70000 105000 | 44100 58400 126800 | 9400 12900 22200 | 11100 14400 | |
| Conv. (%) | 1h40 min. | 35 | 33,8 | 17,5 | 17 | 14 | 10,4 | 25 | |
| | 3h30 min. 7h 20h | 52,8 70,2 | 50,6 78,5 | 30 51 | 26,5 45 | 17,7 28,4 61,6 | 20,2 30 53 | 44 60 | |
| P | 1h40 min. | 1,13 | 1,35 | 1,15 | 1,2 | 1,64 | 1,33 | 1,14 | |
| | 3h30 min. 7h 20h | 1,18 1,17 | 1,53 1,47 | 1,18 1,38 | 1,39 1,52 | 1,50 1,43 1,59 | 1,27 1,25 1,14 | 1,11 1,10 | |

| Exemple Comparatif n° | | | | | | | | | |
|-----------------------|-------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------|
| Radical libre stable | Nature | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | |
| | Quantité x (millimole) | Tempo | Tempo | Tempo | Tempo | Tempo | | | DTBN |
| | | 21,8 | 3,72 | 1,34 | 0,77 | 21,8 | | | 9,24 |
| Initiateur | Nature | Per. Benz. | Per. Benz. | Per. Benz. | Per. Benz. | Per. Benz. | Per. Benz. | Per. Benz. | |
| | Quantité y (millimole) | 16,94 | 2,85 | 1,03 | 0,62 | 16,94 | 16,94 | 3,71 | |
| T (°C) | | 125 | 125 | 125 | 125 | 110 | 125 | 125 | |
| Mn | 1h40 min. 3h30 min. 7h 20h | | 18500 | | 33500 | | 17000 | | 4500 |
| | | 3300 | 36900 | 33000 | 66500 | | | | |
| Conv. (%) | 1h40 min. 3h30 min. 7h 20h | | 19 | | 23 | 0 | 72 | 0 | 0 |
| | | | 51,8 | 57 | 61 | 0 | | 0 | 9 |
| | | 16 | | | | 0 | | | |
| P | 1h40 min. 3h30 min. 7h 20h | | 1,49 | 1,42 | 1,62 | | 2,8 | | 1,17 |
| | | 1,32 | | | 1,53 | | | | |

REVENDICATIONS

1. Procédé de polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en présence d'un radical libre stable comprenant un enchaînement de formule



dans laquelle le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 15.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que R_L présente une masse molaire supérieure à 30.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que R_L présente une masse molaire comprise entre 40 et 450.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote de la formule (1) sont liées à des radicaux monovalents.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que R_L comprend un groupement phosphoryle.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que R_L peut être représenté par la formule



dans laquelle R^1 et R^2 , pouvant être identiques ou différents, sont choisis parmi les halogènes, les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que R^1 et R^2 comprennent de un à 20 atomes de carbone.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que R_L comprend au moins un cycle aromatique.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que R_L est un radical phényle.

10. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le radical libre stable est le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde.

11. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le radical libre stable est le N-tertiobutyl-1-phényl-2-méthyl propyl nitroxyde.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le radical libre stable est présent à raison de 0,005 % à 5 % en poids de la somme de la masse de monomère polymérisable et de radical libre stable.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'un initiateur de radicaux libres est présent.

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est présent à raison de 50 à 50 000 ppm sur la base de la masse de monomère polymérisable.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé en ce qu'il mène à des polymères ou copolymères de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10000.

16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce qu'il mène à des polymères ou copolymères de masse moléculaire moyenne en poids allant de 100 000 à 400 000.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère est supérieur à 50 %.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisé en ce que au moins un monomère polymérisable est vinylaromatique.

19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que au moins un monomère vinylaromatique est le styrène.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce que la température est comprise entre 90 et 120° C.

21. Procédé selon la revendication 20 caractérisé en ce que la température est comprise entre 100 et 120° C.

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé en ce que la température est comprise entre 120 et 200° C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/FR 96/00180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC.

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP,A,0 135 280 (COMMW SCIENT IND RES ORG) 27 March 1985 see claims 1,5,8-12; examples 40-47 --- | 1-3 |
| A | EP,A,0 035 291 (AKZO NV) 9 September 1981 see example 8 --- | 1 |
| A | US,A,2 768 156 (H. BREDERECK ET AL.) 23 October 1956 see example 11 --- | 1 |
| A,P | US,A,5 412 047 (GEORGES MICHAEL K ET AL) 2 May 1995 cited in the application see claims ----- | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 1996

Date of mailing of the international search report

12-06-1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

LOISELET-TAISNE, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00180

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| EP-A-0135280 | 27-03-85 | AU-B- 571240 DE-A- 3486145 JP-C- 1797643 JP-B- 5006537 JP-A- 60089452 US-A- 4581429 AU-B- 3037884 | 14-04-88 17-06-93 28-10-93 26-01-93 20-05-85 08-04-86 17-01-85 |
| EP-A-0035291 | 09-09-81 | CA-A- 1171199 CA-A- 1199447 JP-C- 1720801 JP-B- 3079364 JP-A- 56135506 US-A- 4347342 US-A- 4374938 | 17-07-84 14-01-86 24-12-92 18-12-91 23-10-81 31-08-82 22-02-83 |
| US-A-2768156 | 23-10-56 | NONE | |
| US-A-5412047 | 02-05-95 | AU-B- 2469195 WO-A- 9531484 | 05-12-95 23-11-95 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No

PCT/FR 96/00180

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F4/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | EP,A,0 135 280 (COMMW SCIENT IND RES ORG) 27 Mars 1985 voir revendications 1,5,8-12; exemples 40-47 --- | 1-3 |
| A | EP,A,0 035 291 (AKZO NV) 9 Septembre 1981 voir exemple 8 --- | 1 |
| A | US,A,2 768 156 (H. BREDERECK ET AL.) 23 Octobre 1956 voir exemple 11 --- | 1 |
| A,P | US,A,5 412 047 (GEORGES MICHAEL K ET AL) 2 Mai 1995 cité dans la demande voir revendications ----- | 1 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 Mai 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12-06-1996

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LOISELET-TAISNE, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements fournis aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 96/00180

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-0135280 | 27-03-85 | AU-B- 571240 | 14-04-88 |
| | | DE-A- 3486145 | 17-06-93 |
| | | JP-C- 1797643 | 28-10-93 |
| | | JP-B- 5006537 | 26-01-93 |
| | | JP-A- 60089452 | 20-05-85 |
| | | US-A- 4581429 | 08-04-86 |
| | | AU-B- 3037884 | 17-01-85 |
| ----- | | | |
| EP-A-0035291 | 09-09-81 | CA-A- 1171199 | 17-07-84 |
| | | CA-A- 1199447 | 14-01-86 |
| | | JP-C- 1720801 | 24-12-92 |
| | | JP-B- 3079364 | 18-12-91 |
| | | JP-A- 56135506 | 23-10-81 |
| | | US-A- 4347342 | 31-08-82 |
| | | US-A- 4374938 | 22-02-83 |
| ----- | | | |
| US-A-2768156 | 23-10-56 | AUCUN | |
| ----- | | | |
| US-A-5412047 | 02-05-95 | AU-B- 2469195 | 05-12-95 |
| | | WO-A- 9531484 | 23-11-95 |
| ----- | | | |